

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281337

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl.

C01G 19/00
H01B 5/00
// H01B 5/14

(21)Application number : 11-092998

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1999

(72)Inventor : FUJIWARA SHINJI
SAEGUSA KUNIO

(54) INDIUM OXIDE-TIN OXIDE POWDER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce ITO powder capable of reducing nitrogen load such a ammonia in waste water, excellent in sinterability and containing alkali metals, or the like, in low contents, which is composed of primary particles having a uniform size and is almost free from aggregation between the primary particles, and further, by which a highly dense ITO sintered body is obtained.

SOLUTION: In a method for producing the indium oxide-tin oxide powder, which comprises mixing a solution of an indium salt, a solution of a tin salt and an alkali solution to form a precipitate containing indium and tin, separating a solid from liquid, washing and drying the obtained precipitate and firing the resultant precipitate, a solution of an alkali hydroxide is used as the alkali solution, the content of the alkali metal contained in the dried precipitate is controlled to be not more than 200 ppm, and the firing is carried out in an atmosphere gas containing a gaseous hydrogen halide or a gaseous halogen in an amount of ≥ 1 vol.% at 600 to 1,300° C and the fired material is washed with water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-281337

(P2000-281337A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テラット* (参考)

C 0 1 G 19/00

C 0 1 G 19/00

A

H 0 1 B 5/00

H 0 1 B 5/00

F

// H 0 1 B 5/14

5/14

A

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平11-92998

(22) 出願日

平成11年3月31日 (1999. 3. 31)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 藤原 進治

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 三枝 邦夫

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 酸化インジウム-酸化錫粉末及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】排水中にアンモニア等の窒素負荷を軽減し且つ焼結性に優れたアルカリ金属等の含有量が少ない、均一な大きさの一次粒子からなり、かつ一次粒子同士の凝集が比較的弱いく、高密度のITO焼結体を与える焼結性に優れたITO粉末を提供する。

【解決手段】インジウム塩の水溶液と錫塩水溶液とアルカリ水溶液を混合してインジウムと錫を含む沈殿を生成させた後、固液分離、洗浄して得られた沈殿を乾燥した後に、焼成することによる酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法において、アルカリ水溶液が水酸化アルカリ水溶液であり、乾燥した後の沈殿のアルカリ金属含有量が200ppm以下であり、該焼成をハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスを1体積%以上含有する雰囲気ガス中で600℃以上1300℃以下で行った後に、水で洗浄することを特徴とするアルカリ金属含有量が10ppm以下である酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】インジウム塩の水溶液と錫塩水溶液とアルカリ水溶液を混合してインジウムと錫を含む沈殿を生成させた後、固液分離、洗浄して得られた沈殿を乾燥した後に、焼成することによる酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法において、アルカリ水溶液が水酸化アルカリ水溶液であり、乾燥した後の沈殿のアルカリ金属含有量が 200 ppm 以下であり、該焼成をハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスを 1 体積%以上含有する雰囲気ガス中で 600℃以上 1300℃以下で行った後に、水で

10 洗浄することを特徴とするアルカリ金属含有量が 10 ppm 以下である酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法。

【請求項 2】乾燥後の沈殿のアルカリ金属含有量が 100 ppm 以下である請求項 1 記載の製造方法。
【請求項 3】インジウム塩の水溶液と錫塩水溶液とアルカリ水溶液を混合する方法が、インジウム塩と錫塩の混合水溶液及び水酸化アルカリ水溶液を、40℃以上 100℃未満の水中に、反応中の pH が 4 以上 7 以下の範囲に維持されるよう供給する請求項 1 または 2 記載の製造方法。

20 【請求項 4】反応中の pH が 5 以上 6 以下の範囲に維持されるよう供給する請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 5】800℃以上 1200℃以下で焼成する請求項 1～4 記載の製造方法。

【請求項 6】焼成し、水で洗浄した後に解砕する請求項 1～5 記載の製造方法。

【請求項 7】アルカリ金属含有量が 1 ppm 以下である請求項 1～6 記載の製造方法。

【請求項 8】水酸化アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである請求項 1～7 記載の製造方法。

【請求項 9】請求項 1～8 記載の方法により製造される、酸化錫の含有量が 2～20 重量%、BET 比表面積径が 0.05 μm 以上 1 μm 以下、純度 99.99 重量%以上ある酸化インジウム-酸化錫粉末。

【請求項 10】BET 比表面積径が 0.1 μm 以上 0.5 μm 以下である請求項 9 記載の酸化インジウム-酸化錫粉末。

【請求項 11】請求項 6 記載の方法により製造される、酸化錫の含有量が 2～20 重量%、BET 比表面積径が 0.05 μm 以上 1 μm 以下、累積粒度分布の 50% 径が 1 μm 以下ある酸化インジウム-酸化錫粉末。

【請求項 12】BET 比表面積径が 0.1 μm 以上 0.5 μm 以下である請求項 11 記載の酸化インジウム-酸化錫粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化インジウム-酸化錫粉末及びその製造方法に関する。さらに詳しく

は、排水中にアンモニア等の窒素負荷を軽減し且つ焼結性に優れたアルカリ金属等の含有量が少ない高純度の酸化インジウム-酸化錫粉末及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化錫を 2～20 重量%含有する、酸化インジウム-酸化錫 (Indium-Tin-Oxide、以下 ITO と略す) 薄膜は、高い導電性と優れた透光性を有するために、液晶ディスプレイ用の透明導電性膜として利用されている。

【0003】ITO 薄膜を形成させる方法としては、ITO 微粒子を基材に塗布する方法や、ITO 原料粉末を成形、焼結して得た ITO 焼結体ターゲットのスパッタリング法によって、基材面に ITO 膜を形成させる方法などが挙げられ、近年このような ITO 焼結体ターゲットは純度 99.99% 以上で、例えば焼結体の相対密度 99% 以上の高密度品が求められている。

【0004】ITO 粉末の製造方法としては、インジウム塩と錫塩の混合水溶液と沈殿生成剤とを混合し、インジウムと錫を含む沈殿を得て、次いでこれを乾燥して焼成することにより、酸化錫が均一に分布した ITO 微粉末を製造する方法が特開昭 62-7627 号公報に開示されている。

【0005】しかしながら、上記製造方法において、ITO 粉末の前駆体として得られるインジウムと錫を含む沈殿はゲル状であるために、濾過等による固液分離が難しく、該沈殿の乾燥物は強固な塊状となり、また該乾燥物を焼成して得られる ITO 粉末にも、一次粒子が強固に固着した粗大な凝集粒子が多く含まれるために、解砕による微粒子化が容易でない。このような ITO 粉末を用いても前述の相対密度 99% 以上の高密度焼結体を製造することは難しい。

【0006】更に、上記製造方法において、沈殿生成剤としては一般的にアンモニア水、炭酸アンモニウム、尿素水溶液等のアルカリ水溶液が使用されるが、沈殿生成剤として水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の水酸化アルカリ水溶液を用いた場合にはインジウムと錫を含む沈殿を洗浄しても多量のアルカリ金属が残存し、かつ該沈殿を焼成しても最終的に得られる ITO 粉末中に多量のアルカリ金属が残留するため、アルカリ金属含有量が少なく、かつ高純度の ITO 粉末を得ることは困難である。

【0007】また、近年環境問題から、工業排水中に含まれるアンモニア分の規制が厳しくなり、沈殿生成剤にアンモニア水を用いることは極めて難しい状況にある。

【発明が解決しようとする課題】

【0008】本発明の目的は、インジウム塩と錫塩の混合水溶液と沈殿生成剤とを混合して、インジウムと錫を含む沈殿を得て焼成する ITO 粉末の製造方法において、排水中にアンモニア等の窒素負荷を軽減し且つ焼結

性に優れたアルカリ金属等の含有量が少ない、均一な大きさの一次粒子からなり、かつ一次粒子同士の凝集が比較的弱いく、高密度のITO焼結体を与える焼結性に優れたITO粉末を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討の結果、インジウム塩の水溶液と錫塩水溶液とアルカリ水溶液を混合してインジウムと錫を含む沈殿を生成させた後、固液分離、洗浄して得られた沈殿を乾燥した後に、焼成することによる酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法において、アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の水酸化アルカリ水溶液を採用して、乾燥した後の沈殿のアルカリ金属含有量が200ppm以下として、更に、特定の焼成条件下で焼成した後に水で洗浄することによって、目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の(1)及び(2)を提供する。

(1) インジウム塩の水溶液と錫塩水溶液とアルカリ水溶液を混合してインジウムと錫を含む沈殿を生成させた後、固液分離、洗浄して得られた沈殿を乾燥した後に、焼成することによる酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法において、アルカリ水溶液が水酸化アルカリ水溶液であり、乾燥した後の沈殿のアルカリ金属含有量が200ppm以下であり、該焼成をハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスを1体積%以上含有する雰囲気ガス中で600℃以上1300℃以下で行った後に、水で洗浄することを特徴とするアルカリ金属含有量が10ppm以下である酸化インジウム-酸化錫粉末の製造方法。

(2) 上記(1)記載の方法により製造される、酸化錫の含有量が2~20重量%、BET比表面積が0.05μm以上1μm以下、純度99.99重量%以上ある酸化インジウム-酸化錫粉末。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳しく説明する。本発明で使用されるインジウム塩の水溶液としては、例えば、水溶性のインジウム塩〔塩化インジウム(InCl_3)、硝酸インジウム($\text{In}(\text{NO}_3)_3$)、硫酸インジウム($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$)等〕の水溶性のインジウム塩を水に溶解させたもの、あるいは金属インジウムを塩酸水溶液や硝酸水溶液等に溶解させたもの等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0011】本発明で使用される錫塩の水溶液としては、例えば、塩化錫〔 SnCl_4 、 SnCl_2 、硫酸錫(SnSO_4)等〕の水溶性の錫塩を水に溶解させたもの、あるいは金属錫を塩酸水溶液等に溶解させたもの等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0012】インジウム塩の水溶液およびインジウム塩と錫塩の混合水溶液中のインジウム濃度は、特に限定は

されないが、20~400g/l程度の範囲のものが好ましい。インジウム濃度が20g/l未満では得られるITO粉末の生産性が低下して、工業的な製造方法としては好ましくない。

【0013】また、インジウム塩と錫塩の混合水溶液中の錫濃度としては、最終的に得ようとするITO粉末に含有される酸化錫量に対応して、インジウム濃度との関係で決定すれば良い。ITOの導電性を考慮して、最終的に得られるITO粉末中の酸化錫含有量が2~20重量%となるように、インジウム塩と錫塩の濃度の比率を選ぶことが好ましい。

【0014】次いで、インジウム塩と錫塩の混合水溶液とアルカリ水溶液とを混合してインジウムと錫を含む沈殿を生成させる。

【0015】インジウム塩と錫塩の混合水溶液とアルカリ水溶液とを混合してインジウムと錫を含む沈殿を生成させる方法としては、インジウム塩と錫塩の混合水溶液及びアルカリ水溶液を、40℃以上100℃未満の水中に、反応中のpHが4以上7以下、好ましくは5以上6以下の範囲に維持されるよう供給することが好ましい。

【0016】本発明において用いるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ水溶液を使用する。以下、アルカリ水溶液として水酸化ナトリウム水溶液を用いる方法を主体に説明するが、水酸化カリウム水溶液を用いる方法も、水酸化ナトリウム水溶液を用いる方法に準じて採用できる。

【0017】使用する水酸化ナトリウム水溶液中の水酸化ナトリウムの濃度としては特に限定されないが、10~50重量%程度の範囲のものが好ましい。水酸化ナトリウム濃度が10重量%未満では得られるITO粉末の生産性が低下して、工業的な製造方法としては好ましくない。

【0018】反応方法としては例えば、まず反応槽に所定量、所定温度、所定pHの水(蒸留水あるいはイオン交換水等)を入れて攪拌する。次いで、攪拌を行いながら水中にインジウム塩と錫塩の混合水溶液および水酸化ナトリウム水溶液の供給を開始する。インジウム塩と錫塩の混合水溶液の供給により、反応系のpHが低下するので、反応中のpHが4以上7以下の範囲に維持されるよう、必要量の水酸化ナトリウム水溶液を供給する。

【0019】所定のpHを維持する方法としては、例えばpHコントローラーと水酸化ナトリウム水溶液を供給するポンプとを連動させ、所定のpH値を下回った時にポンプが作動するようにする方法等で達成できる。

【0020】また、反応に用いるインジウム塩と錫塩の混合水溶液は強酸性を呈するため、該混合水溶液に水酸化ナトリウムを予め添加して、該水溶液のpHを、インジウムおよび錫の沈殿が生じない程度、例えばpH=0~2程度に調整しておくことも、反応中のpHを4以上7以下の範囲に維持するために好ましい方法の一つとし

て挙げられる。

【0021】反応槽に入れる水の温度は40℃以上100℃未満である。水温が40℃未満の場合、得られる沈殿の濾過性および乾燥後の解砕性が極度に悪化するために好ましくない。

【0022】インジウム塩と錫塩の混合水溶液の供給速度は、工業的に有利な速度で供給することができる。供給速度としては、インジウムと錫を含む沈殿を析出させるスケールにより異なるが、インジウム塩と錫塩の混合水溶液の全量を供給する時間として、好ましくは10分以上300分以下、より好ましくは20分以上200分以下である。インジウム塩と錫塩の混合水溶液の供給速度が300分を超えると、最終的に得られるITO粉末中の一次粒子同士の凝集が強くなる場合がある。

【0023】また、同時に供給する水酸化ナトリウム水溶液の供給速度は、反応中のpHが4以上7以下に維持できるように供給すれば良く特に限定されない。

【0024】反応中のpHは4以上7以下、好ましくは5以上6以下の範囲で一定に維持することが好ましい。このpH範囲でpHを一定に維持して反応させることで、均一な粒径で、かつ濾過性および乾燥後の解砕性が良好なインジウムと錫を含む沈殿を得ることができる。

【0025】反応中のpHが7を越えた範囲に維持して反応させた場合、微細なインジウムと錫を含む沈殿が得られるために、濾過が困難となるばかりでなく、乾燥後には強固な塊状となるために解砕性が悪化する。また、4未満の範囲に維持して反応させた場合、沈殿とならずに溶液中に溶解しているインジウム量が多くなり、最終的な収率が低下する。

【0026】反応中のpH変動の程度は、上記のpH範囲において、好ましくは±1.0以内、さらに好ましくは±0.5以内におさまるように制御する。

【0027】なお、反応の初期段階において、pHが4以上7以下の範囲外に振れる場合がある。特にインジウム塩と錫塩の混合水溶液の供給を開始した直後の急激なpH低下と、その後の水酸化ナトリウム水溶液の供給による急激なpHの上昇を生じる場合もあるが、この現象が反応の初期のみであれば、得られるインジウムと錫を含む沈殿の濾過性や乾燥後の解砕性および焼成により得られるITO粉末の特性に支障をきたすことはない。

【0028】従って、この反応初期段階における急激なpH変動は許容できるものである。反応初期段階における急激なpH変動は、好ましくは全反応時間の10%以内の時間、さらに好ましくは5%以内の時間になるように反応させる。また、反応系において、局所的にあるいは瞬間的に上記範囲外にpHが振れる場合もありうるが、本発明の主旨を逸脱せず、本願発明の目的を達成できるかぎりにおいては、多少の振れは許容できるものである。

【0029】インジウム塩と錫塩の混合水溶液の供給が

終了した後は、生成したインジウムと錫を含む沈殿を熟成することが好ましい。熟成の方法としては、生成したインジウムと錫を含む沈殿を含有する懸濁液を攪拌または静置する方法等が採用できる。熟成の温度としては、反応温度と同じ40℃以上100℃未満が好ましい。この熟成を行うことによって、粒子径の均一化が生じて、沈殿の濾過性や該沈殿の乾燥物の解砕性が一層向上する。

【0030】次いで、濾過等による固液分離を行って、熟成後のインジウムと錫を含む沈殿を採取する。濾過の方法は特に限定されず、吸引濾過、遠心分離、フィルタープレス等の方法が挙げられる。

【0031】また、濾過による固液分離後のインジウムと錫を含む沈殿には、インジウムおよび錫塩が水酸化ナトリウム水溶液と反応して副生成した塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム等の塩類が付着しているため、該沈殿を洗浄してこれら塩類をある程度除去することが必要である。

【0032】洗浄液としては、蒸留水やイオン交換水等の水、あるいはアンモニア水等を用いることができる。洗浄液にアンモニア水を用いた場合、洗浄時間の短縮効果が等から好ましい。この場合、アンモニア水のpHとしては、好ましくは8以上12以下、より好ましくはpH9.5以上10.5以下である。pHが12を超えるアンモニア水を用いて洗浄を行った場合、インジウムと錫を含む沈殿が再溶解する傾向があるのみならず、洗浄排水中のアンモニア濃度が高くなり、環境問題上好ましくない。

【0033】洗浄の程度としては、排水中のナトリウムイオン濃度が好ましくは200mg/L以下、より好ましくは100mg/L以下、更に好ましくは50mg/Lとなるまで洗浄する。これによって後述するインジウムと錫を含む沈殿のナトリウム含有量が200ppm以下、好ましくは100ppm以下となる。

【0034】次いで、固液分離、洗浄後のインジウムと錫を含む沈殿を乾燥する。乾燥温度は特に限定されず、沈殿物に付着した水分を除去できる程度の温度、例えば90～200℃程度で行えば良い。

【0035】このようにして得られたインジウムと錫を含む沈殿の乾燥物は、凝集が非常に弱いものであって解砕は容易である。また、まったく解砕を行わなくても、最終的に得られるITO粉末の凝集の程度には、ほとんど影響しない。

【0036】また、得られるインジウムと錫を含む沈殿の乾燥物のナトリウム含有量を200ppm以下、好ましくは100ppm以下とすることが必要である。インジウムと錫を含む沈殿の乾燥物のナトリウム含有量が200ppmを超える場合、後述の焼成によって得られるITO粉末中の一次粒子同士の凝集が強く、焼結性に優れたIT

O粉末が得られない。

【0037】更に、従来の水酸化ナトリウムを用いる方法においては、ナトリウム含有量が10ppm以下のITO粉末を製造するために、インジウムと錫を含む沈殿のナトリウム含有量も、少なくとも10ppm未満にまで低減させておくことが必要であったが、本願発明においてはインジウムと錫を含む沈殿のナトリウム含有量を200ppm程度に低減しておけば、後述の焼成と水洗を組み合わせることによって、ナトリウム含有量が10ppm以下の高純度のITO粉末を得ることが可能となる。

【0038】次に、上記方法で得られたインジウムと錫を含む沈殿の乾燥物を焼成することによってITO粉末とする。

【0039】焼成温度は600℃以上1300℃未満であることが必要である。好ましくは800℃以上1200℃以下である。焼成温度が600℃未満では、結晶化が十分でない。また焼成温度が1300℃を越える場合には、一次粒子が結晶成長し一部が凝集して、焼結性が良好なITO粉末が得られない場合がある。

【0040】焼成の雰囲気ガスとしては、空気、酸素、窒素あるいは塩化水素、臭化水素、沃化水素等のハロゲン化水素ガス、または塩素、臭素、要素等のハロゲンガス等を用いることができるが、ハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスを含有する雰囲気中での焼成が好ましく、塩化水素ガスを含有する雰囲気ガス中での焼成によって、最も凝集性の弱く、高純度なITO粉末を得ることができる。

【0041】ハロゲン化水素ガスあるいはハロゲンガス、特に塩化水素ガスを含有する雰囲気中で焼成する場合、雰囲気ガスの全体積に対して、該ガスを好ましくは1体積%以上、より好ましくは5体積%、さらに好ましくは10体積%以上含有する雰囲気ガス中にて焼成する。ハロゲン化水素ガスの濃度の上限は特に限定されないが、工業的な生産性の面から、好ましくは70体積%以下、より好ましくは50体積%以下、さらに好ましくは40体積%以下である。該ガスの希釈ガスとしてはアルゴン等の不活性ガス、窒素、酸素あるいは空気またはこれらの混合ガスを用いることができる。

【0042】ハロゲン化水素ガスあるいはハロゲンガスを含有する雰囲気ガス、特に塩化水素ガスを含有する雰囲気ガスは、600℃以上で導入することが好ましい。600℃未満の温度から、塩化水素ガスを含有する雰囲気ガスを導入すると、ITOの揮発損失が多くなり、収率が低下する等の問題が生ずる場合がある。また、所定温度で所定時間焼成した後は、塩化水素ガスを含有する雰囲気ガスの供給を止め、アルゴン等の不活性ガス、窒素、酸素あるいは空気またはこれらの混合ガスを含有する雰囲気ガスを供給し、冷却することが好ましい。

【0043】焼成における雰囲気ガスの圧力は特に限定

されず、工業的に用いられる範囲において任意に選ぶことができる。

【0044】適切な焼成の時間は雰囲気ガスの濃度や焼成の温度にも依存するので必ずしも限定されないが、好ましくは1分以上、より好ましくは10分以上である。

【0045】雰囲気ガスの供給源や供給方法は特に限定されない。原料であるインジウムと錫を含む原料が存在する反応系に上記の雰囲気ガスを導入することができれば良い。

【0046】焼成装置は必ずしも限定されず、いわゆる焼成炉を用いることができる。特に、ハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスをを用いる場合、焼成炉はハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスに腐食されない材質で構成されていることが好ましい。さらに雰囲気を調製できる構造を備えていることが望ましい。また、ハロゲン化水素ガスまたはハロゲンガスという腐食性ガスを用いるので、焼成炉は気密性があることが望ましい。

【0047】工業的には連続方法で焼成することが好ましく、例えば、トンネル炉等を用いることができる。腐食性ガス雰囲気中での焼成の場合、焼成工程で用いられる装置、坩堝やボートは、アルミナ性、石英性、耐酸レンガあるいはグラファイト製であることが好ましい。

【0048】上記の製造方法により製造されたITO粉末はBET比表面積（ITO粉末のBET比表面積とITOの理論密度から求めた値）が、好ましくは0.05μm以下1μm以下、さらに好ましくは0.1μm以上0.5μm以下の均一な一次粒子から構成される。またこれら一次粒子同士の凝集は比較的弱い。

【0049】また、上記の製造方法により製造されたITO粉末には、原料であるインジウムと錫を含む沈殿の乾燥物に含まれるナトリウム分が塩化物としてITO粒子表面に残留している場合があり、焼成後にITO粉末を水で洗浄することによって、ナトリウム含有量が10ppm以下で、純度99.99%以上のITO粉末を得ることができる。また、ナトリウム含有量は1ppm以下も可能である。なお、ITO粉末のアルカリ金属の含有量は原子吸光法により測定した場合、ITO粉末が塩酸、りん酸、硫酸等の分析試薬に溶解し難いことや、これら分析試薬の純度の問題からその定量下限が10ppmの場合もあるが、グロー放電質量分析法（GDMS法）を用いてアルカリ金属の含有量を測定すると10ppm以下も測定可能である。

【0050】焼成後のITO粉末を水で洗浄する方法としては、焼成後のITO粉末を所定量の水に添加して、攪拌して分散させスラリー化させた後に、濾過等の固液分離等を行った後、水で洗浄する方法を採用することができる。濾過の方法は特に限定されず、吸引濾過、遠心分離、フィルタープレス等の方法が挙げられる。また、焼成後のITO粉末を所定量の水に添加して、攪拌して分散させた後に、該ITOスラリーのpHを好ましくは

6以上9以下、更に好ましくは7以上8以下に調整する方法により、濾過性が改善され短時間で濾過洗浄が終了する。またこの際添加するアンモニア水量は極微量であるので、濾過洗浄による生ずる排水中のアンモニア濃度は問題とはならない。

【0051】また、焼成し、水にて洗浄した後のITO粉末の累積粒度分布の50%径（平均凝集粒子径）は、インジウムと錫を含む沈殿を析出させる条件によって異なるが、約1μm以上となり、相対密度95%以上、好ましくは99%以上の高密度のITO焼結体を得られない場合があるが、このような場合にはITO粉末を解砕

することが好ましい。
【0052】ITO粉末解砕方法としては特に限定されるものではなく、例えば通常工業的に用いられる、振動ミル、ボールミルやジェットミル等による解砕方法が挙げられるが、本願発明のITO粉末の解砕方法としては、ITO粉末中の一次粒子同士の凝集は弱いため、軽度の解砕、例えばボールミルやジェットミル等による程度の解砕を利用し得る。またボールミル解砕に際しては、乾式解砕または湿式解砕、またはこれらの組み合わせのいずれの方法も用いることができる。

【0053】ITO粉末の解砕に用いられる粉碎容器やボールとしては、粉碎容器としてはアルミナ製や樹脂製等のものを用いることができ、粉碎用のボールとしてはアルミナ製、ジルコニア製や樹脂製等のものを用いることができるが、ボールミル粉碎の際に粉碎容器やボールからの汚染が少ない、粉碎容器としては樹脂製で、粉碎用ボールとしては耐摩耗性の高いジルコニアボールを用いることが好ましく、更にボールミル解砕条件、例えば回転数、粉碎時間等を最適化することで高純度のITO粉末を得ることができる。

【0054】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0055】なお、本発明における各種測定は次のようにして行った。

1. 焼成後のITO粉末の累積粒度分布とBET比表面積の測定

(1) レーザー散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置（島津製作所社製、SALD-2000A型）を用いて測定した。

【0056】(2) フローソープII、2300型（島津製作所社製）を用いてBET比表面積を測定した。また次式によってBET比表面積（DBET）を算出し、一次粒子径の目安とした。

$$DBET(\mu m) = 6 / (S \cdot \rho)$$

$$S = BET比表面積(m^2/g)$$

$$\rho = ITO比重(g/cm^3)$$

【0057】2. インジウムと錫を含む沈殿物およびI

TO粉末中の不純物含有量の測定

インジウムと錫を含む沈殿の乾燥物のナトリウム含有量は、該乾燥物を塩酸溶解した後に原子吸光分析により、ITO粉末のナトリウム含有量はリン酸と硫酸で溶解した後に原子吸光法により測定した。これら測定方法における定量下限が10ppmであったことから、一部のITO粉末に関してはグロー放電質量分析法（GDMS法）によりナトリウムを含めた17元素（ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、カルシウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、モリブデン、カドミウム、アンチモン、鉛、ビスマス）の含有量を測定し、純度を測定した。

【0058】インジウム塩と錫塩の混合水溶液は、以下に示す2種類の方法で調整した。

(1) インジウム塩と錫塩の混合水溶液A

金属インジウム（純度99.999%）120g全量を35重量%塩酸水溶液約402gに溶解した後、別途、金属錫（純度99.995%）19.05kgを35重量%塩酸水溶液に溶解して49.00kgとした錫塩水溶液から57.1gを採取して混合して、インジウム塩と錫塩の混合水溶液を調整した。インジウム塩と錫塩の混合水溶液の $SnO_2 / (In_2O_3 + SnO_2) = 10$ 重量%とした。次いで20重量%の水酸化ナトリウムを添加してインジウム塩と錫塩混合水溶液のpHを 0.5 ± 0.1 に調整した。

【0059】(2) インジウム塩と錫塩の混合水溶液B
金属インジウム（純度99.995%）160g全量を35重量%塩酸水溶液603gに溶解した後、別途、金属錫（純度99.995%）19.05kgを35重量%塩酸水溶液に溶解して49.00kgとした錫塩水溶液から85.6gを採取して混合して、インジウム塩と錫塩の混合水溶液を調整した。インジウム塩と錫塩の混合水溶液の $SnO_2 / (In_2O_3 + SnO_2) = 10$ 重量%とした。次いで40重量%の水酸化ナトリウムを添加してインジウム塩と錫塩混合水溶液のpHを 0.5 ± 0.1 に調整した。

【0060】塩化水素ガスは鶴見ソーダ（株）製のボンベ塩化水素（純度99.9%）を用いた。焼成手順は以下のとおり行った。原料であるインジウムと錫を含む沈殿物を乾燥して、石英製のボートに充填した。充填量は約100g、充填深さは約15mm程度とした。焼成は石英製炉芯管（直径58mm、長さ1200mm）を用いた管状炉（株式会社モトヤマ製、MS電気炉）で行った。昇温速度は800℃までは10℃/分、1100℃までは5℃/分とした。

【0061】雰囲気ガスとしては、室温から1000℃までは空気のみを流し、それ以降は所定濃度の塩化水素ガスを流した。雰囲気ガス濃度の調整は、流量計によりガス流量の調整により行った。雰囲気ガスである塩化水素ガスの希釈ガスとしては、空気を使用した。

【0062】所定の温度に至った後はその温度にて所定の時間保持した。所定の保持時間の経過後、空気のみを流して冷却し、目的とするITO粉末を、最初に原料としてのインジウムと錫を含む沈殿の乾燥物を充填した石英ボート中に得た。

【0063】焼成により得たITO粉末は、水洗後に乾燥した。水洗方法は、焼成後のITO粉末約80gをイオン交換水約80gに投入し、30分攪拌の後に、アンモニア水を添加してpH=8に調整した後、吸引濾過し、洗浄後の排水中の塩素イオン濃度が1mg/L以下となるまでイオン交換水にて洗浄し、130℃にて乾燥した。

【0064】また、焼成後、洗浄により得たITO粉末については、湿式解砕を行った。湿式解砕は、ITO粉末25gと、エタノール100gと、直径5mmジルコニアボール1000gをポリエチレン製500mlポットに入れ、回転数100rpmにて6時間ボールミル解砕した後、減圧下にて乾燥し、解砕ITO粉末を得た。

【0065】また、解砕ITO粉末については、成形後、焼結を行った。成形は、100kg/cm²にて一軸加圧成形後、2.5ton/cm²の圧力にてCIP成形をおこなった。焼結は常圧の酸素雰囲気中、1600℃にて10時間焼結してITO焼結体を得た。得られた焼結体は、アルキメデス法にて焼結体の密度測定を行った。

【0066】実施例1

2Lセパラブルフラスコ中にイオン交換水600mlを入れて55℃に保持した。この55℃のイオン交換水を攪拌しながら、インジウム塩と錫塩の混合水溶液A（インジウム濃度=297.8g/L、錫濃度=31.6g/L）と20%水酸化ナトリウム水溶液を、反応中のpHを5.5に維持するように、104分かけて同時に供給した。反応終了後、55℃にて30分攪拌の後に、20%水酸化ナトリウム水溶液にてpH=8に調整した。次に、得られた沈殿を吸引濾過後、アンモニア水にてpH=10に調整したイオン交換水約570mlにて5回洗浄した。洗浄5回目の洗浄排水のナトリウムイオン濃度は2mg/Lであった。次いで、この沈殿を130℃にて乾燥した。乾燥した沈殿のナトリウム含有量は18ppmであった。次に、上記乾燥物を1000℃から20体積%の塩化水素ガスを流しながら、1100℃で40分間焼成した後に水洗してITO粉末を得た。得られたITO粉末のナトリウム含有量は10ppm以下であった。またGDMS分析の結果、ナトリウム含有量は0.5ppm、珪素含有量は9ppm、鉄含有量は2ppmで、その他元素の含有量はすべて2ppm未満であり、ITO粉末の純度としては99.99%以上であった。更に、該粉末はBET比表面積が3.7m²/gでBET比表面積径が0.23μm、累積粒度分布の50%径が4.2μm、であった。また該ITO粉末を走査

型電子顕微鏡（日本電子株式会社製：JSM-T220型）で観察したところ、一次粒子が約0.1~0.2μmで、一次粒子同士の凝集が弱いITO粉末であった。また、該ITO粉末を湿式解砕することによって、BET比表面積が6.0m²/gでBET比表面積径が0.14μm、累積粒度分布の50%径が0.9μmのITO粉末となった。

【0067】実施例2

インジウム塩と錫塩の混合水溶液A（インジウム濃度=250.0g/L、錫濃度=26.6g/L）と20%水酸化ナトリウム水溶液を、反応中のpHを5.5に維持するように、115分かけて同時に供給し、インジウムと錫を含んだ沈殿を吸引濾過後、アンモニア水にてpH=10に調整したイオン交換水570gにて3回洗浄した以外は、実施例1と同様な方法でITO粉末を得た。洗浄3回目の洗浄排水のナトリウムイオン濃度は54mg/Lであり、この沈殿を130℃にて乾燥した。乾燥した沈殿のナトリウム含有量は104ppmであった。得られたITO粉末のナトリウム含有量は10ppm以下であり、BET比表面積が4.1m²/gでBET比表面積径が0.20μm、累積粒度分布の50%径が5.2μm、であった。また該ITO粉末を走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子が約0.1~0.2μmで、一次粒子同士の凝集が弱いITO粉末であった。また、該ITO粉末を湿式解砕することによって、BET比表面積が5.6m²/gでBET比表面積径が0.15μm、累積粒度分布の50%径が0.5μmのITO粉末となった。

【0068】実施例3

インジウム塩と錫塩の混合水溶液A（インジウム濃度=279.7g/L、錫濃度=29.8g/L）と20%水酸化ナトリウム水溶液を、反応中のpHを5.0に維持するように、103分かけて同時に供給した以外は、実施例1と同様な方法でITO粉末を得た。洗浄5回目の洗浄排水のナトリウムイオン濃度は12mg/Lであり、この沈殿を130℃にて乾燥した。乾燥した沈殿のナトリウム含有量は6ppmであった。得られたITO粉末のナトリウム含有量は10ppm以下であり、BET比表面積が4.8m²/gでBET比表面積径が0.17μm、累積粒度分布の50%径が4.9μm、であった。また該ITO粉末を走査型電子顕微鏡で観察したところ、一次粒子が約0.1~0.2μmで、一次粒子同士の凝集が弱いITO粉末であった。また、該ITO粉末を湿式解砕することによって、BET比表面積が6.6m²/gでBET比表面積径が0.13μm、累積粒度分布の50%径が0.8μmのITO粉末となった。

【0069】実施例4

2Lセパラブルフラスコ中にイオン交換水600mlを入れて55℃に保持した。この55℃のイオン交換水を

13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100
 101
 102
 103
 104
 105
 106
 107
 108
 109
 110
 111
 112
 113
 114
 115
 116
 117
 118
 119
 120
 121
 122
 123
 124
 125
 126
 127
 128
 129
 130
 131
 132
 133
 134
 135
 136
 137
 138
 139
 140
 141
 142
 143
 144
 145
 146
 147
 148
 149
 150
 151
 152
 153
 154
 155
 156
 157
 158
 159
 160
 161
 162
 163
 164
 165
 166
 167
 168
 169
 170
 171
 172
 173
 174
 175
 176
 177
 178
 179
 180
 181
 182
 183
 184
 185
 186
 187
 188
 189
 190
 191
 192
 193
 194
 195
 196
 197
 198
 199
 200
 201
 202
 203
 204
 205
 206
 207
 208
 209
 210
 211
 212
 213
 214
 215
 216
 217
 218
 219
 220
 221
 222
 223
 224
 225
 226
 227
 228
 229
 230
 231
 232
 233
 234
 235
 236
 237
 238
 239
 240
 241
 242
 243
 244
 245
 246
 247
 248
 249
 250
 251
 252
 253
 254
 255
 256
 257
 258
 259
 260
 261
 262
 263
 264
 265
 266
 267
 268
 269
 270
 271
 272
 273
 274
 275
 276
 277
 278
 279
 280
 281
 282
 283
 284
 285
 286
 287
 288
 289
 290
 291
 292
 293
 294
 295
 296
 297
 298
 299
 300
 301
 302
 303
 304
 305
 306
 307
 308
 309
 310
 311
 312
 313
 314
 315
 316
 317
 318
 319
 320
 321
 322
 323
 324
 325
 326
 327
 328
 329
 330
 331
 332
 333
 334
 335
 336
 337
 338
 339
 340
 341
 342
 343
 344
 345
 346
 347
 348
 349
 350
 351
 352
 353
 354
 355
 356
 357
 358
 359
 360
 361
 362
 363
 364
 365
 366
 367
 368
 369
 370
 371
 372
 373
 374
 375
 376
 377
 378
 379
 380
 381
 382
 383
 384
 385
 386
 387
 388
 389
 390
 391
 392
 393
 394
 395
 396
 397
 398
 399
 400
 401
 402
 403
 404
 405
 406
 407
 408
 409
 410
 411
 412
 413
 414
 415
 416
 417
 418
 419
 420
 421
 422
 423
 424
 425
 426
 427
 428
 429
 430
 431
 432
 433
 434
 435
 436
 437
 438
 439
 440
 441
 442
 443
 444
 445
 446
 447
 448
 449
 450
 451
 452
 453
 454
 455
 456
 457
 458
 459
 460
 461
 462
 463
 464
 465
 466
 467
 468
 469
 470
 471
 472
 473
 474
 475
 476
 477
 478
 479
 480
 481
 482
 483
 484
 485
 486
 487
 488
 489
 490
 491
 492
 493
 494
 495
 496
 497
 498
 499
 500
 501
 502
 503
 504
 505
 506
 507
 508
 509
 510
 511
 512
 513
 514
 515
 516
 517
 518
 519
 520
 521
 522
 523
 524
 525
 526
 527
 528
 529
 530
 531
 532
 533
 534
 535
 536
 537
 538
 539
 540
 541
 542
 543
 544
 545
 546
 547
 548
 549
 550
 551
 552
 553
 554
 555
 556
 557
 558
 559
 560
 561
 562
 563
 564
 565
 566
 567
 568
 569
 570
 571
 572
 573
 574
 575
 576
 577
 578
 579
 580
 581
 582
 583
 584
 585
 586
 587
 588
 589
 590
 591
 592
 593
 594
 595
 596
 597
 598
 599
 600
 601
 602
 603
 604
 605
 606
 607
 608
 609
 610
 611
 612
 613
 614
 615
 616
 617
 618
 619
 620
 621
 622
 623
 624
 625
 626
 627
 628
 629
 630
 631
 632
 633
 634
 635
 636
 637
 638
 639
 640
 641
 642
 643
 644
 645
 646
 647
 648
 649
 650
 651
 652
 653
 654
 655
 656
 657
 658
 659
 660
 661
 662
 663
 664
 665
 666
 667
 668
 669
 670
 671
 672
 673
 674
 675
 676
 677
 678
 679
 680
 681
 682
 683
 684
 685
 686
 687
 688
 689
 690
 691
 692
 693
 694
 695
 696
 697
 698
 699
 700
 701
 702
 703
 704
 705
 706
 707
 708
 709
 710
 711
 712
 713
 714
 715
 716
 717
 718
 719
 720
 721
 722
 723
 724
 725
 726
 727
 728
 729
 730
 731
 732
 733
 734
 735
 736
 737
 738
 739
 740
 741
 742
 743
 744
 745
 746
 747
 748
 749
 750
 751
 752
 753
 754
 755
 756
 757
 758
 759
 760
 761
 762
 763
 764
 765
 766
 767
 768
 769
 770
 771
 772
 773
 774
 775
 776
 777
 778
 779
 780
 781
 782
 783
 784
 785
 786
 787
 788
 789
 790
 791
 792
 793
 794
 795
 796
 797
 798
 799
 800
 801
 802
 803
 804
 805
 806
 807
 808
 809
 810
 811
 812
 813
 814
 815
 816
 817
 818
 819
 820
 821
 822
 823
 824
 825
 826
 827
 828
 829
 830
 831
 832
 833
 834
 835
 836
 837
 838
 839
 840
 841
 842
 843
 844
 845
 846
 847
 848
 849
 850
 851
 852
 853
 854
 855
 856
 857
 858
 859
 860
 861
 862
 863
 864
 865
 866
 867
 868
 869
 870
 871
 872
 873
 874
 875
 876
 877
 878
 879
 880
 881
 882
 883
 884
 885
 886
 887
 888
 889
 890
 891
 892
 893
 894
 895
 896
 897
 898
 899
 900
 901
 902
 903
 904
 905
 906
 907
 908
 909
 910
 911
 912
 913
 914
 915
 916
 917
 918
 919
 920
 921
 922
 923
 924
 925
 926
 927
 928
 929
 930
 931
 932
 933
 934
 935
 936
 937
 938
 939
 940
 941
 942
 943
 944
 945
 946
 947
 948
 949
 950
 951
 952
 953
 954
 955
 956
 957
 958
 959
 960
 961
 962
 963
 964
 965
 966
 967
 968
 969
 970
 971
 972
 973
 974
 975
 976
 977
 978
 979
 980
 981
 982
 983
 984
 985
 986
 987
 988
 989
 990
 991
 992
 993
 994
 995
 996
 997
 998
 999
 1000
 1001
 1002
 1003
 1004
 1005
 1006
 1007
 1008
 1009
 1010
 1011
 1012
 1013
 1014
 1015
 1016
 1017
 1018
 1019
 1020
 1021
 1022
 1023
 1024
 1025
 1026
 1027
 1028
 1029
 1030
 1031
 1032
 1033
 1034
 1035
 1036
 1037
 1038
 1039
 1040
 1041
 1042
 1043
 1044
 1045
 1046
 1047
 1048
 1049
 1050
 1051
 1052
 1053
 1054
 1055
 1056
 1057
 1058
 1059
 1060
 1061
 1062
 1063
 1064
 1065
 1066
 1067
 1068
 1069
 1070
 1071
 1072
 1073
 1074
 1075
 1076
 1077
 1078
 1079
 1080
 1081
 1082
 1083
 1084
 1085
 1086
 1087
 1088
 1089
 1090
 1091
 1092
 1093
 1094
 1095
 1096
 1097
 1098
 1099
 1100
 1101
 1102
 1103
 1104
 1105
 1106
 1107
 1108
 1109
 1110
 1111
 1112
 1113
 1114
 1115
 1116
 1117
 1118
 1119
 1120
 1121
 1122
 1123
 1124
 1125
 1126
 1127
 1128
 1129
 1130
 1131
 1132
 1133
 1134
 1135
 1136
 1137
 1138
 1139
 1140
 1141
 1142
 1143
 1144
 1145
 1146
 1147
 1148
 1149
 1150
 1151
 1152
 1153
 1154
 1155
 1156
 1157
 1158
 1159
 1160
 1161
 1162
 1163
 1164
 1165
 1166
 1167
 1168
 1169
 1170
 1171
 1172
 1173
 1174
 1175
 1176
 1177
 1178
 1179
 1180
 1181
 1182
 1183
 1184
 1185
 1186
 1187
 1188
 1189
 1190
 1191
 1192
 1193
 1194
 1195
 1196
 1197
 1198
 1199
 1200
 1201
 1202
 1203
 1204
 1205
 1206
 1207
 1208
 1209
 1210
 1211
 1212
 1213
 1214
 1215
 1216
 1217
 1218
 1219
 1220
 1221
 1222
 1223
 1224
 1225
 1226
 1227
 1228
 1229
 1230
 1231
 1232
 1233
 1234
 1235
 1236
 1237
 1238
 1239
 1240
 1241
 1242
 1243
 1244
 1245
 1246
 1247
 1248
 1249
 1250
 1251
 1252
 1253
 1254
 1255
 1256
 1257
 1258
 1259
 1260
 1261
 1262
 1263
 1264
 1265
 1266
 1267
 1268
 1269
 1270
 1271
 1272
 1273
 1274
 1275
 1276
 1277
 1278
 1279
 1280
 1281
 1282
 1283
 1284
 1285
 1286
 1287
 1288
 1289
 1290
 1291
 1292
 1293
 1294
 1295
 1296
 1297
 1298
 1299
 1300
 1301
 1302
 1303
 1304
 1305
 1306
 1307
 1308
 1309
 1310
 1311
 1312
 1313
 1314
 1315
 1316
 1317
 1318
 1319
 1320
 1321
 1322
 1323
 1324
 1325
 1326
 1327
 1328
 1329
 1330
 1331
 1332
 1333
 1334
 1335
 1336
 1337
 1338
 1339
 1340
 1341
 1342
 1343
 1344
 1345
 1346
 1347
 1348
 1349
 1350
 1351
 1352
 1353
 1354
 1355
 1356
 1357
 1358
 1359
 1360
 1361
 1362
 1363
 1364
 1365
 1366
 1367
 1368
 1369
 1370
 1371
 1372
 1373
 1374
 1375
 1376
 1377
 1378
 1379
 1380
 1381
 1382
 1383
 1384
 1385
 1386
 1387
 1388
 1389
 1390
 1391
 1392
 1393
 1394
 1395
 1396
 1397
 1398
 1399
 1400
 1401
 1402
 1403
 1404
 1405
 1406
 1407
 1408
 1409
 1410
 1411
 1412
 1413
 1414
 1415
 1416
 1417
 1418
 1419
 1420
 1421
 1422
 1423
 1424
 1425
 1426
 1427
 1428
 1429
 1430
 1431
 1432
 1433
 1434
 1435
 1436
 1437
 1438
 1439
 1440
 1441
 1442
 1443
 1444
 1445
 1446
 1447
 1448
 1449
 1450
 1451
 1452
 1453
 1454
 1455
 1456
 1457
 1458
 1459
 1460
 1461
 1462
 1463
 1464
 1465
 1466
 1467
 1468
 1469
 1470
 1471
 1472
 1473
 1474
 1475
 1476
 1477
 1478
 1479
 1480
 1481
 1482
 1483
 1484
 1485
 1486
 1487
 1488
 1489
 1490
 1491
 1492